Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Synthese α, α' substituierter Pyridine. Experimenteller Beweis für die Identität der α- und α'-Stellung im Pyridin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Kgl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

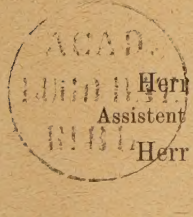
am Dienstag, den 28. Juli 1903, vormittags 10½ Uhr

in der Aula Leopoldina der Universität

öffentlich verteidigen wird

Alfred Wiedemann

Assistent a. Institut f. Landwirtsch. Tierproduktionslehre d. Univers.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **Conrad Jaross,**
Assistent am chem. Institut der Universität.

Herr cand. phil. **Georg Gasda.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1903.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Professor Dr. M. Scholtz.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt; im Winter-Semester 1901/02 wurde sie begonnen und im Winter-Semester 1902/03 beendet.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die wissenschaftliche Förderung und das mir während meiner Studienzeit bewiesene Interesse, und meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. M. Scholtz

für die Anregung und bereitwillige Unterstützung bei Ausführung der nachstehenden Arbeit sowie das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Privatdozenten

Dr. W. Herz

danke ich bestens für seine wohlwollende Unterstützung, die er mir stets zu Teil werden liess.

Theoretischer Teil.

Für die Kenntnis der Struktur einer Kohlenstoffverbindung ist ihr Aufbau, ihre Synthese, von Kohlenstoffverbindungen bekannter Struktur eines der wichtigsten Hilfsmittel der modernen Chemie. Die Synthese hat eine ganz besondere Bedeutung gewonnen seit jener bekannten von Wöhler im Jahre 1828 entdeckten Synthese des Harnstoffes, die einen völligen Umschwung in den naturwissenschaftlichen Anschauungen der damaligen Zeit herbeiführte. Dieser Synthese folgten viele andere, darunter in der neueren Zeit die der Alkaloïde, jener wichtigen Pflanzenbasen, die wegen ihrer teils giftigen, teils heilkräftigen Wirkung von hohem Interesse sind.

Die Verwendung von bekannten Kohlenstoffverbindungen zum Aufbau neuer Körper ist eine ausserordentlich mannigfache und verzweigte. Jedoch hat es den Anschein als ob gewisse Klassen von Verbindungen zu diesem Zweck besonders geeignet seien. Zu diesen Kategorieen organischer Körper gehören die Aldehyde, sowohl die der Methankohlenwasserstoffe, wie die der aromatischen Reihe. Es liegt diese Tatsache gewissermassen in dem Charakter der Aldehyde begründet. Sie sind das Mittelglied zwischen zwei wichtigen chemischen Körperklassen, den Alkoholen und den Säuren, in die sie einerseits durch Reduktion andererseits durch Oxydation leicht übergeführt werden können. Charakteristisch für die Aldehyde ist das mit seinen beiden Affinitäten an

Kohlenstoff gebundene Sauerstoffatom, das sehr geneigt ist, unter vorübergehender Wasseraufnahme die dem ursprünglichen Dioxy-Körper entsprechenden Umsetzungen einzugehen oder auch ohne Wasseraufnahme mit zwei an Kohlenstoff sitzenden Wasserstoffatomen eines anderen Moleküls sich zu Wasser zu vereinigen.

Da Aldehyde auch in dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit zu synthetischen Zwecken benützt worden sind, so sollen hier einige der charakteristischen Reaktionen angeführt werden, soweit sie im allgemeinen zum Aufbau neuer wichtiger Verbindungen verwendet werden und mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit in Beziehung stehen.

Eine Reaktion der Aldehyde die von besonderer Bedeutung bei der Synthese von Zuckerarten geworden ist, ist die, mit Cyanwasserstoffsäure sogenannte Oxycyanide oder Cyanhydrine zu bilden. Diese Verbindungen sind die Nitrile von sekundären Oxysäuren, oder α-Oxysäuren, mit Ausnahme des Nitrils, welches man aus dem Formaldehyd erhält. Dieses liefert nämlich beim Verseifen eine primäre Oxysäure, die Glycolsäure.

Auf diese Weise ist zuerst die Gährungsmilchsäure, oder α-Oxypropionsäure, synthetisch dargestellt worden aus Acetaldehyd durch Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Verseifen mit Salzsäure. Die hierbei stattfindende Reaktion verläuft in zwei Phasen:

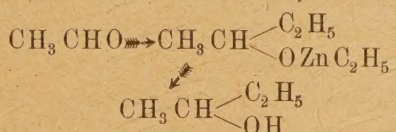
$$1.\quad CH_3 \cdot CHO + CNH = OH_3CH\begin{cases} CN \\ OH \end{cases}$$

$$2.\quad CH_3 \cdot CH\begin{cases} CN \\ OH \end{cases} + 2H_2O = CH_3 \cdot CH\begin{cases} CO_2H \\ OH \end{cases} + NH_3.$$

Da die Zuckerarten in überwiegender Menge Oxyaldehyde sind, so ist es auf diese Weise möglich, durch Addition von Cyanwasserstoffsäure zu dem Nitril der nächst höheren Säure zu gelangen. Aus dem Nitril erhält man durch Verseifen die Säure und aus dieser durch

Reduktion mittelst Natriumamalgam den entsprechenden Aldehyd. Unter bestimmten Bedingungen kann man direkt die nächst höhere Karbonsäure gewinnen. So erhielten Fischer und Passmore[1]) aus der dem Traubenzucker stereoisomeren Mannose durch Behandeln mit wasserfreier Blausäure unter Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak direkt Mannosecarbonsäure.

Die Aldehyde haben ferner die Eigentümlichkeit, sich mit Zinkalkylen zu vereinigen unter Lösung der doppelten Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Durch Einwirkung von Wasser entsteht aus dem Additionsprodukt ein sekundärer Alkohol.



Methyl-aethylcarbinol.

Es lässt sich diese Methode im allgemeinen zur Darstellung sekundärer Alkohole verwenden.

Auf der leichten Lösung der doppelten Bindung von Kohlenstoff und Sauerstoff beruht ausserdem eine grosse Anzahl von Additionsreaktionen, die in ausgiebiger Weise zu synthetischen Zwecken verwendet werden können. Die Addition erfolgt teils unter Wasserabspaltung teils ohne Wasserabspaltung. Eine besondere Eigentümlichkeit der Aldehyde ist die sogenannte Aldolbildung, eine Kondensation zweier Aldehydmoleküle ohne Wasseraustritt. Lässt man Chlorwasserstoff auf Acetaldehyd einwirken, so entsteht bei längerem Stehen sogar in sehr verdünnter wässriger Lösung Aldol.

$$CH_3CHO + CH_3CHO = CH_3CH(OH)\cdot CH_2 - CHO$$

---

[1]) Ber. 23, 2226 [1890].

Man kann hierbei, wie dies Claisen und Lowmann[1]) tun, zunächst Addition von HCl unter Bildung von $CH_3CH\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$ annehmen und dann Kondensation mit dem zweiten Molekül Aldehyd.

Lässt man auf Aldol wasserentziehende Mittel einwirken, wie Chlorzink, so tritt sehr leicht Wasser aus unter Bildung eines ungesättigten Aldehydes, in diesem Falle des Crotonaldehydes $CH_3 \cdot CH = CH - CHO$.

Auch direktes Erhitzen von Aldehyd mit Aldehyd unter Zusatz von Eisessig scheint sich für solche Kondensationen zu empfehlen und liefert ausschliesslich aldolartige[2]) Kondensationsprodukte.

In den meisten Fällen findet die Kondensation zweier Aldehyde unter Wasseraustritt und zwar in der Regel bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge statt. Ein derartiges Kondensationsprodukt zweier Aldehyde, nämlich des Benzaldehydes u. des Acetaldehydes ist der Zimmtaldehyd, der zuerst von Peine[3]) synthetisch dargestelit wurde.

Nach derselben Methode sind zwei Versuche in dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführt worden, in denen es mir gelang, das eine Mal eine Methyl- ein andres Mal eine Methoxygruppe in das Ringsystem des Zimmtaldehydes in Para-Stellung einzuführen. Ich erhielt so bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge aus p-Tolylaldehyd und Acetaldehyd den p-Methylzimmtaldehyd und aus Anisaldehyd und Acetaldehyd den p-Methoxyzimmtaldehyd.

Ganz analog liessen sich auch Kondensationen von Aldehyden mit Ketonen bewerkstelligen, welche Tatsache vielfach zu synthetischen Zwecken verwendet wird.

Auch mit Phenolen und Anilinen lassen sich die Aldehyde speziell die aromatischen, zu Triphenylmethan-

---

[1]) Ber. 20, 652 [1887].
[2]) Ber. 25, 794 [1892].
[3]) Ber. 17, 2117 [1884].

derivaten kondensieren; eine Reaktion, die von grossem Werte für die Farbenindustrie geworden ist.

Eine besondere Bedeutung hat die Fähigkeit der Aldehyd- wie auch der Ketongruppe, den Anschluss von Kohlenstoffen an den aromatischen Kern zu vermitteln, für Synthesen in der Pyridin- und Chinolinreihe erlangt. So sind z. B. eine grosse Anzahl von Kondensationen zwischen Aldehyden einerseits und Pyridinen und Chinolinen andrerseits ausgeführt worden, die teils unter Wasseraustritt erfolgten, teils blosse Additionsprodukte ergaben; für letztere ist nach Ladenburg's Vorschlag die Bezeichnung „Alkin" eingeführt worden.

Aber nicht bloss den Anschluss an den aromatischen Kern ermöglichen die Aldehyde, sondern sie können auch direkt zur Bildung von aromatischen Verbindungen benützt werden, eine Eigensehaft, die z. B. zur Darstellung von Pyridinderivaten Verwendung gefunden hat.

Diese letzteren chemischen Verbindungen lassen sich von einem sechsgliedrigen Stickstoffkohlenstoffringe, dem Pyridin (C_5H_5N), ableiten, welches zuerst von Thomas Anderson[1]) in dem sogenannten Dippel'schen Öl im Jahre 1851 entdeckt wurde. Über die Entstehung des Pyridins und seiner Derivate bei der trockenen Destillation tierischer Substanzen weiss man, nach den Untersuchungen von Weidel und Ciamician[2]), dass der Ursprung dieser Basen auf die Gegenwart von unverseifteu Fetten zurückzuführen ist. Über die Gewinnung der Pyridine aus dem Knochen- und Steinkohlenteer sind eingehende Untersuchungen von Weidel[3]) angestellt worden, der ein Verfahren für diesen Zweck ausgearbeitet hat. Derselbe versuchte auch die Basen in Substanz zu isolieren, was ihm nur teilweise gelang durch Umkrystallisieren der

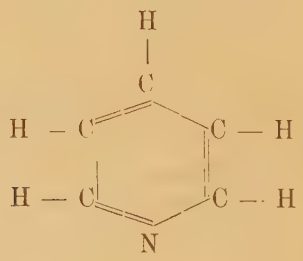
---

[1]) **Ann. chem. Pharm.** 80, 44 [1851].
[2]) **Ber.** 13, 84 [1880].
[3]) **Ber.** 12, 1989 [1879].

Platindoppelsalze. Später haben Ladenburg[1]) und Roth die Quecksilberdoppelsalze zu demselben Zweck mit grösserem Erfolge angewandt.

Über den inneren Bau dieser Verbindungen wurden schon frühzeitig Spekulationen gemacht, welche aus dem Grunde noch an Interesse gewannen, als man erkannte, dass das Pyridin die Stammsubstanz vieler Alkaloïde ist. Diesen Zusammenhang hat zuerst Gerhardt[2]) nachgewiesen, indem er fand, dass bei der Destillation von Chinin, Cinchonin, Strychnin mit Alkalien ausser Chinolin verschiedene Basen entstanden, die sich später als Pyridinabkömmlinge erwiesen haben. In den folgenden Jahren wurde eine Reihe anderer Alkaloïde wie Brucin, Coniin, Morphin, Narcotin, Nicotin u. a. als Pyridinderivate charakterisiert, eine Erkenntnis, die in dem synthetischen Aufbau einzelner derselben, wie des Coniins[3]) seitens Ladenburgs ihre letzte Bestätigung fand.

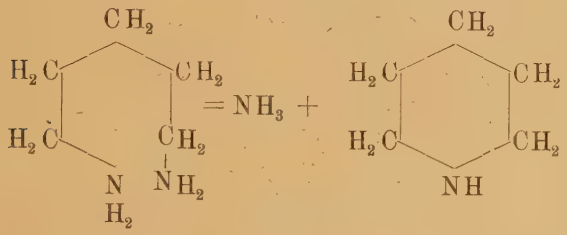
Über die Konstitution des Pyridins sprach sich zuerst Körner aus, indem er im Jahre 1869 folgendes der Kekulé'schen Benzolformel nachgebildete Strukturbild aufstellte:



Dass das Pyridin in der Tat ein aromatischer Körper ist, in dem fünf Kohlenstoffatome mit einem Stickstoffatom zu einer ringförmigen Kette verknüpft sind, wird

[1]) Ber. 18, 47 [1885].
[2]) Ann. Chem. Pharm. 42, 310 [1842]; u. 44, 279 [1842].
[3]) Ber. 19, 2578 [1886].

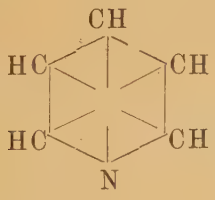
durch seine Bildung aus Piperidin ($C_5H_{11}N$) bewiesen, dessen Darstellung aus dem Pentamethylendiamin Ladenburg[1]) im Jahre 1885 gelang.



Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure[2]) geht das Piperidin in Pyridin über.

Diese Reaktion, sowie die tertiäre Natur des Stickstoffs kommt in der Körner'schen Formel sehr gut zum Ausdruck. Auch lässt sich nicht bestreiten, dass fast sämtliche Pyridinsynthesen zu dieser Formel führen, die wohl längst allgemein angenommen sein würde, wenn das Pyridin in seinen Eigenschaften nicht auffällig von den ungesättigten Körpern abwiche und sich den gesättigten näherte.

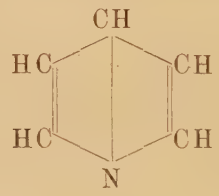
Um diese Abweichung zu erklären haben daher Bamberger und v. Pechmann[3]) die centrische Pyridinformel aufgestellt, welche andeuten soll, dass die vierten Valenzen einen centrisch gerichteten Druck ausüben.



[1]) Ber. 18, 2958 [1885].
[2]) Ber. W. Königs, 12, 2341 [1879].
[3]) Ber. 24, 3151 [1891].

Diese Auffassung hat vieles für sich, indem sie ausser der oben angeführten Tatsache manche Übergänge ohne Verschiebung der doppelten Bindung erklärt und die bestehenden Isomerieverhältnisse berücksichtigt. Der Einwand, welcher von verschiedenen Seiten gegen diese Formel erhoben wird, dass sie sich einer experimentellen Begründung entziehe[1]), ist meines Erachtens nicht angebracht, da wir doch experimentelle Beweise über den inneren Bau eines Moleküls überhaupt nicht besitzen, sondern uns auf Theorien stützen, die die Gestalt eines Moleküls am einfachsten versinnbildlichen und die Eigenschaften einer chemischen Verbindung, sowie ihre Entstehung (Synthese) am besten erklären.

Für das Pyridin kommt noch eine dritte Strukturformel in Betracht, nämlich die von Riedel aufgestellte,

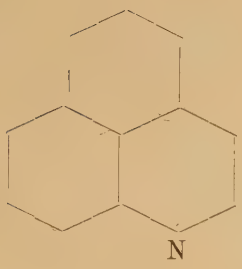


die sich von der Körner'schen dadurch unterscheidet, dass in ihr der Stickstoff nicht an zwei sondern an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Riedel sucht seine Formel durch folgenden Beweis zu stützen. Den Ausgangspunkt bildete das β-Aethylchinolin[2]), dessen Konstitution sicher bekannt war. Dasselbe wurde zu β-Chinolincarbonsäure oxydiert, die sich mit der Chinolincarbonsäure als identisch erwies, die Gräbe und Caro[3]) beim Erhitzen der durch Oxydation des Acridins erhaltenen Acridinsäure erhielten. Dem Acridin käme daher nicht die Formel I zu,

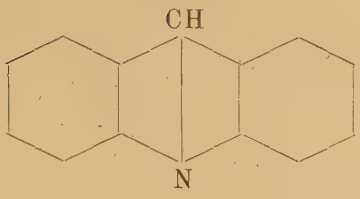
---

[1]) Vergl. v. Richt. Ansch. Org. Ch. Bd. 2, S. 518.
[2]) Ber. 13, 115 [1880]. — v. Bayer u. Jackson.
[3]) Ber. 13, 101 [1880].

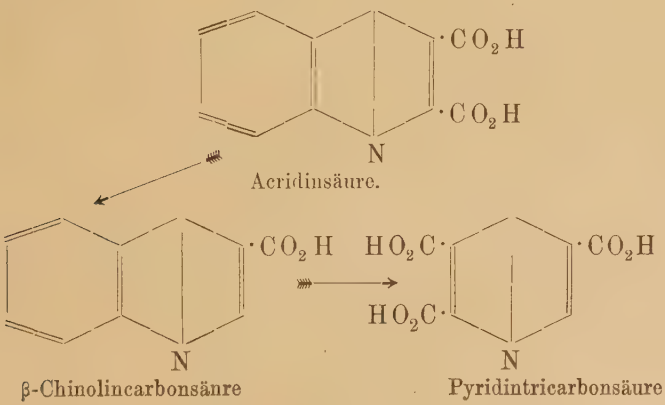
I.



II.

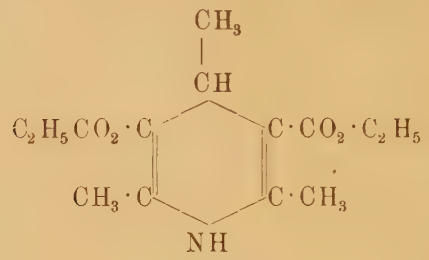


sondern es wäre Formel II die richtige, wonach das Acridin dem Anthracen konstitutionell an die Seite zu stellen wäre. Denn nur ein nach der Formel II konstituierter Körper könne eine Dicarbonsäure liefern, aus welcher β-Chinolincarbonsäure zu erhalten wäre. Bei weiterer Oxydation geht nun die β-Chinolincarbonsäure in eine Pyridintricarbonsäure über, die sich durch Kohlendioxydabspaltung in das Pyridin verwandeln lässt.

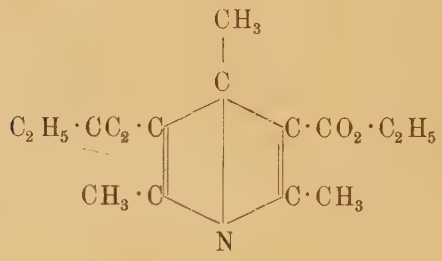


Da für die Strukturformel des Acridins sowie die des Anthracens die Annahme einer Parabindung besteht, so müssten analog sowohl Chinolin wie Pyridin die ähnliche Atomverkettung enthalten.

Für die Pyridinformel von Riedel glaubte auch Hantzsch eine Stütze gefunden zu haben durch die von ihm entdeckte Synthese[1]) von Pyridinderivaten, welche in der Kondensation von β-Diketoverbindungen mit Aldehyden und Ammoniak besteht. So erhält man aus Acetessigester (2 Mol.), Acetaldehyd (1 Mol.) und Ammoniak Dihydrocollidindicarbonsäureester von folgender Konstitution:



Bei der Oxydation zu dem entsprechenden Pyridinderivat soll nach der Ansicht von Hantzsch eine Para-Bindung entstehen.

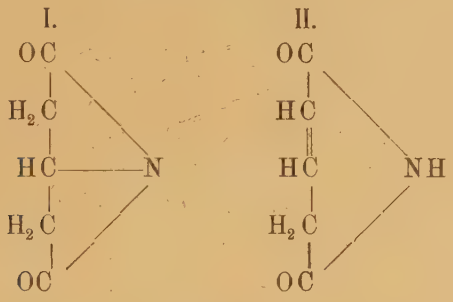


Er giebt jedoch selbst zu, dass diese Reaktion sich als sicherer Beweis für die Riedel'sche Formel nicht verwerten lässt.

[1]) Ber. 17, 1512 [1884]; 18, 2579 [1885].

Dasselbe gilt auch von den Untersuchungen von Lieben und Haitinger[1]), die fast gleichzeitig mit Riedel eine Diagonalbindung zwischen Stickstoff und dem γ-Kohlenstoffatom annahmen.

Dagegen lieferte Kekulé[2]) den Nachweis, dass das Stickstoffatom im Pyridin nicht an drei sondern an zwei Kohlenstoffatome gebunden sein müsse. Durch die von ihm angestellten Untersuchungen zeigt er, dass dem Glutaconsäureimid, welches als ein Dioxypyridin aufzufassen ist, vermöge seiner Eigenschaft mit Phosphorpentachlorid in Pentachlorpyridin überzugehen, nicht die Formel I sondern die Formel II zukommt.



Glutaconsäureimid lässt sich nämlich leicht durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Glutaconaminsäure ($NH_2 - CO - CH_2 - CH = CH - COOH$) und Glutacondiamid erhalten, niemals aber aus β-Amidoglutarsäure ($COOH\,CH_2 - \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - COOH$), die

ebensowenig bei der Aufspaltung des Glutaconimides entsteht. Dass das Glutaconimid die Imidogruppe enthält, wird durch die Überführung in die Nitrosoverbindung und die Darstellung eines Methylderivates bewiesen, in welchem die Methylgruppe an Stickstoff gebunden ist;

[1]) Ber. 16, 1261 [1883].

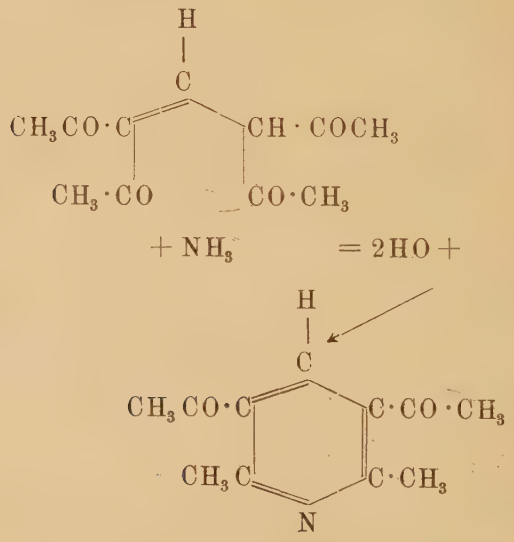
[2]) v. Richt. Ansch. Org. Ch. 7. Aufl. Bd. II, S. 519.

das Methylderivat wird nämlich bei der Verseifung in Methylamin und Glutaconsäure gespalten.

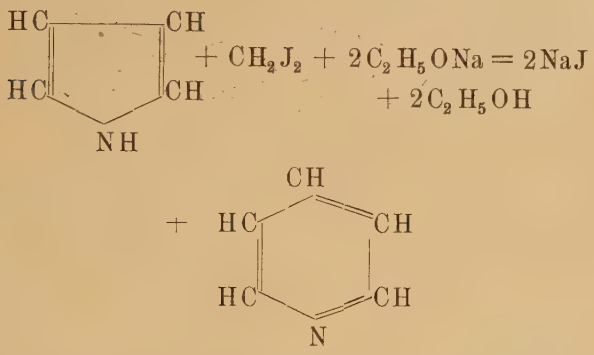
Diese von Kekulé angestellten Untersuchungen sprechen entschieden gegen die Riedelsche Formel, lassen sich dagegen mit der Körner'schen sehr gut in Einklang bringen.

Dasselbe gilt von den folgenden Pyridinsynthesen, von denen eine der allgemeinsten Methoden darin besteht, Aldehyde oder Ketone mit gewissen stickstoffhaltigen Substanzen, wie Aldehydammoniak, Ammoniumphosphat etc. zu erhitzen. Bei dieser Reaktion entstehen offenbar durch Kondensation mehrerer Aldehyd- resp. Keton-Moleküle zunächst ungesättigte Aldehyde bezw. Ketone mit längerer Kohlenstoffkette, die sich dann mit dem Ammoniak unter Ringschluss kondensieren.

Von allgemeiner Bedeutung ist auch die von Claisen entdeckte Kondensation der Methenylderivate von β-Diketoverbindungen mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit oder essigsaurem Ammonium. So gibt Methenylbisacetylaceton mit Ammoniak ββ′-Diacetyl-αα′-dimethylpyridin.



Erwähnenswert ist dann die Bildung von Pyridinderivaten aus Pyrrol und dessen Homologen durch Einwirkung von mehrfach substituierten Halogenmethanen bei Gegenwart von Kalium oder Natriumalkoholat.



Diese Reaktion, deren Kenntnis wir Ciamician und Dennstedt[1]), sowie Ciamician und Silber[2]) verdanken, ist schon deswegen interessant, weil sie den Übergang aus dem weniger beständigen Pyrrolring in den festeren Pyridinring veranschaulicht.

Es sei hier noch besonders die von M. Scholtz[3]) im Jahre 1895 entdeckte Synthese von Pyridinderivaten angeführt, da sie gleichfalls zur Körner'schen Pyridinformel führt und den Untersuchungen zu Grunde liegt, die in dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit ausgeführt wurden.

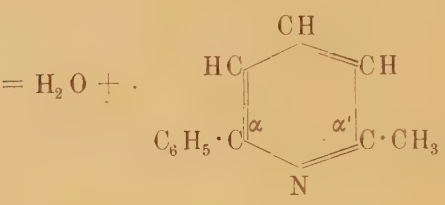
Diese Synthese besteht darin, dass Ketoxime mit der Atomverkettung

$$R\cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{HO - N}{\|}}{C}\cdot R$$

durch Wasserabspaltung in α, α'-substituierte Pyridine übergehen. M. Scholtz ging von dem Oxim des

[1]) Ber. 14, 1153 [1881]; 15, 1172 [1882].
[2]) Ber. 18, 721 [1885].
[3]) Ber. 28, 1726.

Cinnamylenacetons aus, welches diese Atomverkettung zeigt. Durch Wasserabspaltung vermittels der trockenen Destillation aus dem Verbrennungsrohr gelang es ihm, ein Pyridinderivat zu gewinnen, welches, wie aus folgender Formel leicht ersichtlich, als α-Phenyl-α'-Methylpyridin aufzufassen war.



Für die Stellung der Seitengruppen wurde der Beweis mit aller Schärfe erbracht. Durch Oxydation mit der zur Verbrennung der Methylgruppe hinreichenden Menge Kaliumpermanganat wurde eine α-Phenyl-Pyridinmonocarbonsäure erhalten, welche all' die Reaktionen zeigte. die nach den Untersuchungen von Skraup[1]) den α-Carbonsäuren des Pyridins zukommen. Ausserdem liess sich die Carboxylgruppe sehr leicht abspalten und es blieb ein Phenylpyridin übrig, das sich mit dem bereits von Skraup und Cobenzl[2]) charakterisierten α-Phenylpyridin als identisch erwies. Hiermit dürfte wohl ein vollkommen ausreichender Beweis für die Auffassung des oben angeführten Pyridinderivates erbracht worden sein.

Auf dieselbe Weise wurde α, α'-Diphenylpyridin[3]), ferner αβ'-Dimethyl-α'-Phenylpyridin und αα'-Diphenyl-β-Methylpyridin[4]) von M. Scholtz dargestellt.

---

[1]) Monatsh. 1886, S. 211.
[2]) Monatsh. 1883, S. 456 u. 473.
[3]) Ber. 28, 1730 [1895].
[4]) Ber. 32, 1935 [1899].

Hieran schliessen sich die Untersuchungen, die im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit näher ausgeführt werden. Die Scholtz'sche Reaktion wurde auf einige weitere Ketoxyme übertragen, indem folgende Gesichtspunkte dabei in's Auge gefasst wurden.

Während für das Benzol die Identität der Stellungen 1, 2 und 1, 6 mit aller Schärfe bewiesen worden ist[1]), wird die Identität der α- und α'-Stellung des Pyridins in Analogie mit den Verhältnissen des Benzols wohl stets angenommen, ohne indessen bisher experimentell bewiesen worden zu sein. Da nun die Scholtz'sche Synthese in sehr einfacher und deutlicher Weise die Bildung von Pyridinderivaten aus den aliphatischen Verbindungen veranschaulicht und von vornherein über die Stellung der Substituenten im Pyridinkern Aufschluss gibt, so wurde der Versuch angestellt, mit Hilfe derselben die Identität der α- und α'-Stellung nachzuweisen. Zu diesem Zwecke suchte ich α, α'-substituierte Pyridine darzustellen, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die beiden Substituenten vertauscht sind. So würde aus dem Oxym des ε-Keto-α-Phenyl-ε-Tolyl-αγ-Pentadiëns:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{HO \cdot N}{\|}}{C} \cdot C_7H_7$$

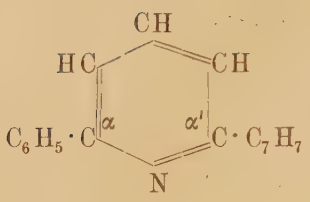
ein α-Phenyl-α'-Tolylpyridin der Formel I, aus dem Oxim des ε-Keto-α-Tolyl-ε-Phenyl-α,γ-Pentadiëns:

$$C_7H_7 \cdot C = CH - CH = CH - \underset{\underset{HO \cdot N}{\|}}{C} \cdot C_6H_5$$

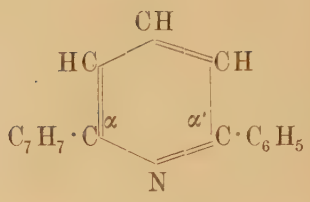
ein α-Tolyl-α'Phenylpyridin der Formel II entstehen:

[1]) Ladenburg, Theorie d. aromat. Verbindungen.

I.



II.



Es müsste also bei der Identität der α- und α'-Stellung aus beiden Oxymen dieselbe Base zu erhalten sein. Der Versuch, die beiden Ketone darzustellen und ihre Oxyme in die entsprechenden Pyridinderivate überzuführen, gelang, wobei sich in der Tat die Identität der beiden Basen herausstellte.

Es lässt sich nicht leugnen, dass diese Tatsache bei der gegenwärtigen Auffassung von der Verschiedenheit der einfachen und doppelten Bindung nach der Körner'schen Pyridinformel, nicht zum Ausdruck kommt; es sei denn, dass man, — wie V. Meyer[1]) zur Verteidigung der Kekulé'schen Benzolformel anführt — die sehr gewagte Behauptung aufstellt: „Eine Verschiedenheit der beiden Pyridinderivate sei zwar ideell vorhanden, aber ein so feiner Unterschied der Struktur übe keinen merklichen Einfluss auf die Eigenschaften aus, Unterschiede, für deren Erkennung wir noch kein Mittel besitzen.

Kekulé suchte den Tatsachen auf andere Weise gerecht zu werden, indem er zur Erklärung seiner Benzolformel die sogenannte Oscillationstheorie[2]) aufstellte, in der er mit Hilfe der intramolekularen Atombewegungen durch eine mechanische Auffassung der Wertigkeit oder Atomigkeit den Valenzbegriff zu erläutern versucht.

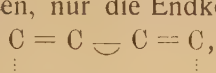
Durch Übertragung dieser Theorie auf die Körner'sche Pyridinformel liesse sich z. B. die Identität der α- und α'-Stellung erklären. Indessen reicht dieselbe zur Erklärung verschiedener anderer Tatsachen nicht aus, sie scheint

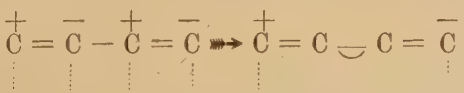
[1]) Annal. 156, 295 [1870].
[2]) Annal. 162, 86 [1872]; Ber. 5, 463.

auch ausserdem den heutigen Anschauungen nicht mehr zu entsprechen.

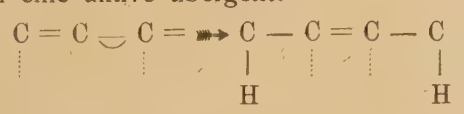
Neuerdings ist von J. Thiele[1]) eine Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen aufgestellt worden, die er durch eine Reihe von Tatsachen zu stützen versucht.

Ausgehend von den ungesättigten Verbindungen sucht er deren Additionsfähigkeit durch die Annahme von Partialvalenzen zu erklären, die als Affinitätsreste an den Kohlenstoffatomen vorhanden sind, welche ihrerseits je zwei Affinitäten zur Bindung verwenden.

In einem System von benachbarten Doppelbindungen C = C — C = C haben die mittleren Kohlenstoffatome ihre Partialvalenzen ausgeglichen, nur die Endkohlenstoffatome besitzen Partialvalenzen  , woraus sich die Additionsfähigkeit dieses Systems an den Enden erklärt. Die neu entstandene Doppelbindung bezeichnet J. Thiele als inaktive Doppelbindung und verknüpft diese Annahme mit der Vorstellung, dass die Atome einer Doppelbindung entgegengesetzt positiv und negativ geladen seien: $\overset{+}{C} = \overset{-}{C}$, und dass bei benachbarten Doppelbindungen sich die inneren Ladungen ausgeglichen haben:

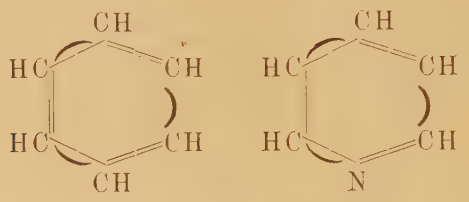


Durch Addition an den Enden des Systems werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die inaktive Doppelbindung Partialvalenzen erhält und in eine aktive übergeht:



[1]) Annal. 306, 87 [1899].

Überträgt man nun diese Anschauungen auf die aromatischen Verbindungen, so ergiebt sich nach dem Gesagten, dass in einem ringförmigen System von drei Doppelbindungen sich die Partialvalenzen sämtlich absättigen werden.



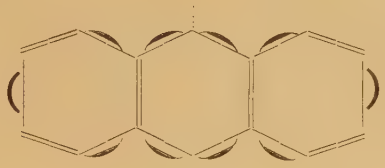
Da durch diesen Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inaktiv geworden sind, können sie sich von den drei sekundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden. Das Benzol und das Pyridin enthalten also sechs inaktive Doppelbindungen und erscheinen auch in der Formulierung von Kekulé und Körner als ungesättigte Verbindungen, die mit ihrem thermischen Verhalten nicht mehr im Widerspruch stehen.

Mit dieser Annahme würde auch der Unterschied zwischen den ortho- resp. α- und α'-Stellungen schwinden.

Aus dieser Theorie ergiebt sich auch, dass durch Addition von zwei oder vier Wasserstoffatomen im Benzol- und Pyridinring ungesättigte Körper entstehen, da sich die Partialvalenzen nicht mehr ausgleichen können. Dieses Verhalten der Additionsprodukte würde so eine notwendige Folge der Kekulé'schen Benzol- und der Körner'schen Pyridinformel nach der neuen Anschauung sein. Die Vertreter der Diagonal- nnd der centrischen Formeln können nach J. Thiele dieses Verhalten durchaus nicht erklären, sondern müssen, wie er sich ausdrückt, das Dogma aufstellen, dass ein System von para- resp. potentiellen Bindungen nur dann existenzfähig sei, wenn gerade sechs Valenzen dabei beteitigt sind.

Nach der J. Thiele'schen Theorie ist auch die Annahme der Entstehung einer Para-Bindung bei der Dehydrierung des Hydrocollidindicarbonsäureesters[1]) unberechtigt, die Hantzsch zum Beweise für die Riedel'sche[2]) Formel anführen zu können glaubt.

Für das Anthracen könnte man folgendes Schema aufstellen:



Hiernach würde die para-Bindung zwischen den äusserst reaktionsfähigen γ - Kohlenstoffatomen nicht existieren, sondern die vierten Valenzen derselben würden sich in Komponenten teilen, welche die Partialvalenzen der benachbarten Benzoldoppelbindungen beanspruchen. Da letztere aber im Benzolring selbst auch noch beansprucht werden, werden sie nicht ausreichen, die Affinität der γ-Kohlenstoffatome ganz abzusättigen, es würde also dort noch Affinität übrig bleiben, welche die Ursache der Reaktionsfähigkeit des Anthracens gerade an den γ-Kohlenstoffatomen ist.

Desgleichen würde auch die para-Bindung im Acridin wegfallen, die Riedel zur Beweisführung für seine Pyridinformel verwendet[3]).

Die Vorteile der J. Thiele'schen Theorie bestehen, in Kürze zusammengefasst, in folgenden Tatsachen: Sie bietet eine ausreichende Erklärung erstens für die Identität der ortho- resp. α- und α'-Stellungen, zweitens für die geringe Neigung zur Addition der hier in Frage kommenden

[1]) Annal. 215, 1 [1882].
[2]) Siehe oben.
[3]) Siehe oben.

aromatischen Verbindungen und charakterisiert drittens die Dihydro- und Tetrahydro-Derivate als ungesättigte Körper, die den ungesättigten aliphatischen Verbindungen an die Seite zu stellen wären.

Diese Theorie wäre demnach nicht speziell für das Benzol berechnet, sondern sie würde es ermöglichen, die Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe von den Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen abzuleiten; Hiermit würde zwischen diesen beiden Klassen von Verbindungen ein kontinuierlicher Zusammenhang im engeren Sinne herstellbar sein.

Gegen die J. Thiele'sche Theorie lässt sich im allgemeinen anführen, dass sie durch die beliebige Annahme von Partialvalenzen das Verständnis für den Valenzbegriff zu erschweren und vielleicht auch zu verwirren geeignet ist. Von diesem Standpunkte aus betrachtet, ist ihr Wert daher nur ein bedingter.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Zimmtaldehyd mit Methyl-γ-tolyl-Keton zu

ε-Keto-α-Phenyl-ε-pTolyl-αγ-Pentadiën.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - \overset{1}{C}O \cdot C_6H_4 \overset{4}{C}H_3$$

Dieses Keton [nach der alten Nomenklatur: Zinnamylidenmethyl-p-tolylketon] entsteht durch Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Methyl-p-tolylketon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von verdünnter (zehnprozentiger) Natronlauge:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CHO + CH_3 - CO \cdot C_6H_4CH_3$$
$$= C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - CO \cdot C_6H_4CH_3 + H_2O.$$

Das hierzu erforderliche Methyl-p-Tolylketon, welches zuerst von Michaelis[1]) dargestellt worden ist, wurde nach der Friedel-Craft'schen Reaktion mittels der von G. Perrier[2]) angegebenen Abänderung gewonnen aus Acetylchlorid, Aluminiumchlorid und Toluol. — Zwischen 217—28° geht fast reines Methyl-p-tolylketon über, welches zur weiteren Reinigung nochmals fraktioniert wurde. Das reine Keton, welches bei 222—24° siedet, ist eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch. Der Vorlauf der fraktionierten Destillation

[1]) B. 15, 184 [1882].
[2]) B. 33, 815 [1900].

von 217—21° zeigte einen scharfen an Blausäure erinnernden Geruch und gab mit Zimmtaldehyd bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge keine Krystalle, während der Nachlauf von 225—28° mit Zimmtaldehyd Krystalle von der Beschaffenheit des Kondensationsproduktes lieferte.

Zur Darstellung des ε-Keto-α-Phenyl-ε-p-Tolyl-α,γ-Pentadiëns wurden 50 g. reines Methyl-p-tolylketon mit 50 g. Zimmtaldehyd in 150 g. Alkohol gelöst und mit 20 g. zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung färbt sich dunkelrot und im Verlaufe einiger Stunden scheidet sich ein körniger, gelber Niederschlag ab. Das erhaltene Kondensationsprodukt bildet, aus mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe Blättchen, die bei 89° schmelzen. Aus reinem Alkohol erhält man sternförmige Krystalle von demselben Schmelzpunkte, die gleich vielen anderen Derivaten der Zimmtsäurereihe, mit konzentrierter Schwefelsäure eine blutrote Färbung gaben. Das Keton löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, im Alkohol in der Wärme, fällt in der Kälte oder durch Hinzufügen von Wasser aus. Die Ausbeute beträgt etwa 70—80% der theoretischen Menge.

Analyse für: $C_{18}H_{16}O$

Mol.-Gew. = 248,1

0,1384 g. Substanz ergaben:
0,442 g. CO_2 und 0,0832 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 87,0	87,0
% H = 6,5	6,4

Oxim des ε-Keto-α-Phenyl-ε-p-Tolyl-α,γ-Pentadiëns.

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{OH - N}{\|}}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$$

Zur Überführung in das Oxim wurde das erhaltene ε-Keto-α-Phenyl-ε-p-Tolyl-α,γ-Pentadiën in Alkohol ge-

löst, mit konzentrierten wässrigen Lösungen von salzsaurem Hydroxylamin und Ätzkali versetzt und die Mischung bei 50—60° einige Stunden digeriert. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim aus in feinen Blättchen, die aus Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich waren, umkrystallisiert wurden. Erhielt weisse Schuppen von starkem Silberglanz, die bei 170° schmolzen.

Analyse für: $C_{18}N_{17}NO$

Mol.-Gew. = 263,2

0,1400 g. Substanz gaben:

0,4196 g. CO_2 und 0,0812 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 82,0	81,7
% H = 6,5	6,4

Die Ausbeute an Oxim war jedoch eine sehr schlechte, da ein grosser Teil des angewandten Ketons unverändert geblieben war. Ich versuchte daher auf andere Weise ein besseres Resultat zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Ketons mit der gleichen Lösung salzsauren Hydroxylamins versetzt und die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt. Nach einiger Zeit setzt sich am Boden eine dunkelgefärbte, schmierige Masse ab, die nach dem Entfernen der darüber befindlichen Flüssigkeit und mehrstündigem Stehen grösstenteils fest wird. Hieraus liess sich reines Oxim trotz Anwendung der verschiedensten Reinigungsmethoden nicht gewinnen. Die erhaltene Substanz wurde daher ohne weitere Reinigung zur Darstellung des daraus erhältlichen Pyridinderivates verwendet. Die Ausbeute an Oxim, erkenntlich an der Menge der daraus erhaltenen Pyridinbase, wurde noch dadurch gesteigert, dass die Ketonlösung zur Überführung in's Oxim nicht zwei, sondern etwa fünf Stunden auf dem Wasserbade gekocht

und in der zweiten Hälfte der Reaktionszeit von neuem salzsaures Hydroxylamin zugegeben wurde.

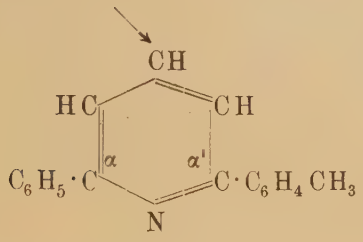
Darstellung des α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridins.

$$C_6H_5 \cdot C_5H_3N \cdot C_7H_7$$

Das nach der oben angeführten Methode gewonnene Oxim des ε-Keto-α-Phenyl-ε-p-Tolyl-α,γ-Pentadiëns wurde der trocknen Destillation aus dem Verbrennungsrohr unterworfen, wobei die entweichenden Dämpfe den höher gestellten, stark erhitzten Teil der Röhre durchstreichen mussten. Das Destillationsprodukt, eine schwarze, schmierige Masse von pyridinartigem Geruche, wurde in einer gekühlten Vorlage aufgefangen, die zum Teil mit etwa 25 prozentiger Salzsäure gefüllt war. Zur vollkommnen Trennung der basischen Bestandteile wurde das Destillationsprodukt noch mehrfach mit Salzsäure ausgekocht, und die salzsaure Lösung nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt, wodurch die anhaftenden Schmieren jedoch teilweise entfernt wurden. Durch darauf folgendes Kochen mit Tierkohle wurde eine schwach gelb gefärbte, klare Lösung erhalten, aus der die erhaltene Pyridinbase mit Kali in dichten Flocken abgeschieden wurde. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol konnte dieselbe in völliger Reinheit erhalten werden. Sie bildet glänzende Blättchen von schwach gelblichem Schimmer, die bei 89° schmelzen. Aus 100 g. des angewandten Oxims erhielt ich etwa 24 g. reine Base, die, wie die Analyse zeigte, aus dem Oxim durch Wasserabspaltung und Ringschliessung entstanden ist und das α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin darstellt. Dasselbe zeigt einen schwach basischen Charakter und ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroïn und Benzol, in Alkohol in der Wärme, fällt in der Kälte oder durch Hinzufügen von Wasser wieder aus. Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{OH \cdot N}{\|}}{C} - C_6H_4 \cdot CH_3$$

$$= H_2O +$$



Mol.-Gew. = 245,2

Analyse: I. 0,1487 g. Substanz gaben:
0,4808 g. CO_2 u. 0,0774 g. H_2O

II. 0,3654 g. Substanz ergaben:
17,7 ccm. Stickstoff bei 13,5° und 758,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:	
$C_{18}H_{15}N$	I.	II.
% C = 88,1	88,1	—
% H = 6,1	5,8	—
% N = 5,7	—	5,7

Das Pikrat.

Beim Zufügen einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure zu der ätherischen Lösung der Base fällt das Pikrat sofort aus. Aus Alkohol lässt es sich bei vorsichtigem Erwärmen umkrystallisizren und in feinen gelben Nädelchen erhalten, die bei 163° schmelzen. Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz.

Analyse: Stickstoffbestimmung

$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Mol.-Gew. = 474,3.

0,2082 g. Substanz lieferten:
20,3 ccm. Stickstoff bei 14° und 760,2 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 11,8	11,5

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$

Mol.-Gew. = 935,9.

Aus der salzsauren Lösung der Base fällt Platinchlorid einen in kaltem Wasser schwer löslichen, rötlich gelben Niederschlag. Bei vorsichtigem Umkrystallisieren erhält man hellrote Nadeln, die bei 184° schmelzen und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse: Aus 0,2426 g. Substanz erhielt ich:
0,0498 g. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
% Pt = 20,8	20,5.

Das Goldoppelsalz.

$C_{18}H_{15}N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. = 585,2.

Dasselbe wurde aus der salzsauren Lösung der Base als amorpher, gelber Niederschlag durch Goldchlorid gefällt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden grosse gelbe Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 183° liegt.

Analyse: Au-Bestimmung.

0,1466 g. Substanz gaben: 0,0492 g. Au

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 33,7	33,6

Das Quecksilbersalz

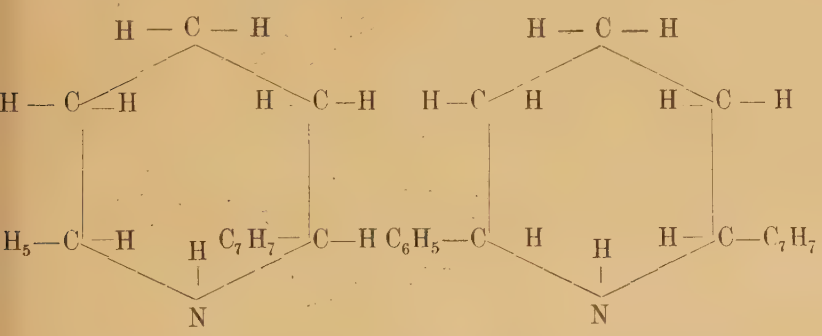
wurde durch Quecksilberchlorid aus der salzsauren Lösung der Base als weisser, käsiger Niederschlag gefällt, der sich beim Umkrystallisieren zersetzte.

Reduktion des α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridins.

Die Reduktion des α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridins wurde nach der Ladenburg'schen Methode mit Natrium und Alkohol ausgeführt. Hierzu wurde die sechsfache theoretische

Menge an Natrium gebraucht, da bei Anwendung der üblichen vierfachen Menge Natrium ein Teil der Base unverändert geblieben war. Nach Beendigung dieser Reaktion wurde die erhaltene reduzierte Base mit konzentrierter Salzsäure unter gleichzeitiger Kühlung abgeschieden. Das entstandene Chlornatrium wurde durch Absaugen von der salzsauren alkoholischen Lösung getrennt und zur möglichst vollkommnen Gewinnung des salzsauren Salzes mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht. Die Lösung selbst wurde zur Trockne gedampft.

Das α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung und musste nach unseren heutigen stereochemischen Anschauungan ein Gemenge zweier isomerer Cis- und Transracemkörper vorstellen:



die ihrerseits wiederum in ihre optischen Komponenten spaltbar sein müssen. Ähnliche Verhältnisse sind in der Piperidinreihe bisher von Levy und Wolffenstein[1]) am Copellidin, von M. Scholtz und H. Müller[2]) am α-Phenyl-α'-Methylpiperidin und von M. Scholtz am Diphenylpiperidin beobachtet worden.

Es war zu erwarten, dass auch hier die beiden inaktiven Racemkörper — da ihre analogen Phenyl- und Tolylgruppen wahrscheinlich zwei zur Ebene ihres Ringes verschiedene Lagen einnehmen — zwei in chemischer

[1]) Ber. 28, 2270.
[2]) Ber. 33, 2842.

und physikalischer Hinsicht verschiedene Individuen vorstellen werden, die sich erfahrungsgemäss auch durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Salze auszuzeichnen pflegen. Es handelte sich nur darum, das für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel zu finden.

Levy und Wolffenstein hatten zur Trennung der beiden stereoisomeren Formen des Copellidins die verschiedene Löslichkeit der salzsauren Salze in Aceton benutzt, eine Methode, die hier zu keinem Resultat führte. Dagegen gelang es, die beiden inaktiven Racemverbindungen des α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidins durch die verschiedene Löslichkeit ihrer salzsauren Salze in Wasser von einander zu trennen. Denselben Weg hatte M. Scholtz[1]) mit Erfolg beim αα'-Diphenylpiperidin eingeschlagen.

Trennung der beiden stereoisomeren α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidine.

Nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung der reduzierten Base zur Trockne, wurde der erhaltene graue Krystallkuchen mit ziemlich viel siedendem Wasser aufgenommen und zur Reinigung mit Tierkohle gekocht. Die heisse Lösung wurde sodann abfiltriert, wobei sie sich beim Erkalten trübte. Nach etwa zweitägigem Stehen hatte sich eine grosse Menge weisser, sternförmiger Krystalle abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 275—76° lag. Die von den Krystallen getrennte Lösung wurde etwa bis auf die Hälfte eingedampft und nochmals 48 Stunden stehen gelassen. Es bildeten sich wiederum dieselben Krystalle von demselben Schmelzpunkt. Dies Verfahren wurde so oft wiederholt, bis sich nach stärkerem Einengen ganz anders gestaltete, weisskörnige Krystalle abschieden, die einen anderen Schmelzpunkt, 222—24° zeigten. — Durch Umkrystallisieren der zuerst erhaltenen sternförmigen Krystalle aus stark verdünntem Alkohol erhielt ich schöne, weisse Nadeln, die einen konstanten

[1]) Ber. 34, 1616.

Schmelzpunkt von 283—84° zeigten. — Das leichter lösliche Chlorhydrat behielt trotz wiederholten Umkrystallisierens den Schmelzpunkt 222—23°.

Durch Zerlegen mit Kali wurde aus dem höher schmelzenden Chlorhydrate eine wasserhelle, dickflüssige Base erhalten, die bei der Vakuumdestillation unter einem Druck von 44 mm. bei 237—39° siedete. In Eiskühlung erstarrte sie nach einigen Stunden zu einer festen, weissen Krystallmasse, die bei 41—42° schmolz.

Aus dem niedriger schmelzenden und leichter löslichen Chlorhydrate erhält man durch Kali ein wasserhelles, stark lichtbrechendes, dickflüssiges Öl, welches ebenfalls der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Die erhaltene Base siedet unter 20 mm. Druck bei 218—20°; sie blieb indessen trotz mehrtägigen Stehens in Eiskühlung flüssig.

Ich nenne die krystallisierende Base α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin, die flüssige Base Iso-α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin, analog den beiden stereoisomeren αα'Diphenylpiperidinen, deren Trennung von M. Scholtz[1]) vor einiger Zeitt ausgeführt wurde.

Der Unterschied in der Löslichkeit und im Schmelzpunkte, der bei den Chlorhydraten der beiden Stereoisomeren besonders deutlich hervortritt, findet sich bei allen bisher untersuchten Salzen wieder.

α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin.

Die in Eiskühlung erstarrte Base, deren Siedepunkt unter 44 mm. Druck bei 237—39° liegt, liess sich aus Alkohol umkrystallisieren und fällt in der Kälte in schön ausgebildeten, weissen Nadeln aus, die bei 41,5° glatt schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroïn und Chloroform, weniger leicht in Alkohol schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol gelang es, durch langsames Verdunsten gut ausgebildete säulige Krystalle

[1]) Ber. 34, 1616.

zu erzielen, die dem monoklinen System anzugehören scheinen.

Analyse für $C_{18}H_{21}N$

Mol.-Gew. = 251,3.

0,2120 g. Substanz ergaben:
0,6650 g. CO_2 und 0,160 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 85,9	85,5
% H = 8,4	8,4

Die erhaltene Base ist eine Racemverbindung und musste daher gegen polarisiertes Licht inaktiv sein, wie auch eine Untersuchung im Polarisationsapparat ergab. Von einer Spaltung derselben in die beiden aktiven Komponenten musste wegen der für diesen Zweck zu geringen Menge an verfügbarem Material abgesehen werden.

Das Pikrat

$C_{18}H_{21}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Mol.-Gew. = 480,4.

Dasselbe wurde aus der ätherischen Lösung der Base gewonnen, die mit der ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt wurde. Der gelbe krystallinische Niederschlag, der sich hierbei bildete, wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in schönen gelben Nadeln erhalten, die bei 183—84° schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Wasser.

Analyse: 0,2014 g. Substanz ergaben:
0,4437 g. CO_2 und 0.0950 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 60,0	60,1
% H = 5,0	5,2.

Golddoppelsalz

$C_{18}H_{21}N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. = 591,3.

Aus der salzsauren Lösung der Base erhält man dasselbe durch Goldchlorid als flockigen Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Krystalle gab. Schmelzpunkt 211—12°.

Analyse: Goldbestimmung.

0,1462 g. Substanz ergaben: 0,0492 g. Au

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 33,3	33,6

Platindoppelsalz

$(C_{18}H_{21}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$

Mol.-Gew. = 948,1.

Dasselbe wurde durch Platinchlorid als krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisiert es in rotgelben Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 208—09° liegt; bei 200° tritt Dunkelfärbung ein und bei 210° Zersetzung.

Analyse: Pt-Bestimmung.

0,2274 g. Substanz enthielten: 0,0461 g. Pt

Berechnet:	Gefunden:
% Pt = 20,5	20,3

Eine Krystallwasserbestimmung ergab zwei Moleküle Krystallwasser.

0,5006 g. Substanz enthielten: 0,0202 g. Wasser.

Berechnet für $2H_2O$ nach obiger Formel: 3,8 %

Gefunden: 4,0 %

Das bromwasserstoffsaure Salz

bildet sich leicht als weissflockige Substanz beim Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Brom-

wasserstoffsäurelösung. Aus Wasser krystallisysiert es in säuligen Krystallen, deren Schmelzpunkt 270° ist.

Das jodwasserstoffsaure Salz,

welches auf dieselbe Weise durch verdünnte Jodwasserstoffsäure gewonnen wurde, krystallisiert aus heissem Wasser in langen Nadeln von schwach gelber Färbung. Schmelzpunkt 250°.

Das schwefelsaure Salz

lässt sich nach derselben Methode — Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure — herstellen. Der entstandene weisse Körper krystallisiert aus heissem Wasser in kugeligen Krystallaggregaten, deren Schmelzpunkt bei 248—49° liegt; bei 249° tritt Zersetzung ein.

Zur Charakterisierung

des α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidins als sekundäre Base wurde o-Xylylenbromid auf dasselbe zur Einwirkung gebracht, wobei sich ein Ammoniumbromid[1]) bildet von folgender Konstitution:

$$C_6H_4\begin{matrix}\diagup CH_2Br\\ \diagdown CH_2Br\end{matrix} + (C_6H_5)(C_7H_7)C_5H_8:NH$$

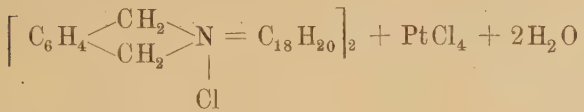
$$= HBr + C_6H_5\begin{matrix}\diagup CH_2\diagdown\\ \diagdown CH_2\diagup\end{matrix}\underset{\underset{Br}{\cdot}}{N}:C_5H_8(C_7H_7)(C_6H_5)$$

Zur Darstellung dieses Xylylen-α-phenyl-α'-tolylpiperidoniumbromids wurden 0,77 g. o-Xylylenbromid [1 Mol.] in Chloroform gelöst und mit einer Chloroformlösung von 1,48 g. α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin [2 Mol.] einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das Chloroform wurde abgedampft, und der Rückstand, welcher

[1]) Vergl. M. Scholtz, Über die Anwendung des o-Xylylenbromids zur Charakterisierung von Basen. Ber. 31, 1707 [1898].

aus einem Gemisch des Ammoniumbromids mit bromwasserstoffsaurem α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidins besteht, mit Wasser unter gleichzeitigem Erwärmen aufgenommen. Durch Zusatz von etwas Kali wird zunächst aus dem bromwasserstoffsauren Salz freie Base abgeschieden, die mit Äther aufgenommen wurde. Beim Sättigen der Lösung mit festem Kali schied sich dann das Ammoniumbromid als grauweisse, klebrige Masse ab, die bei dem Versuche, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, sich stets in kleinen Tröpfchen am Boden absetzte. Das erhaltene Ammoniumbromid wurde daher zur weiteren Charakterisierung in das entsprechende Chlorid übergeführt und ein Platinsalz dargestellt. Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, eine rötlich gelbe mikrokrystallinische Substanz, deren Schmelzpunkt sich jedoch nicht feststellen liess, da bei 180° Dunkelfärbung eintrat und zwischen 180—90° Zersetzung.

Analyse für:



Mol.-Gew. = 1152,3.

0,1795 g. Substanz enthielten 0,0302 g. Pt

Berechnet:	Gefunden:
% Pt = 16,9	16,8

Iso-α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin.

Das Iso-α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidin siedet unter einem Druck von 20 mm. unzersetzt bei 218—20° und stellt ein schwach gelb gefärbtes Öl von starkem Lichtbrechungsvermögen dar, welches bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig ist, ohne in Eiskühlung zu erstarren. Es besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die bei 41,5° schmelzende Base, wofür der Beweis durch eine Ver-

brennungsanalyse, sowie durch die Analysen seiner Salze erbracht wurde, die sämtlich einen niedrigeren Schmelzpunkt als die entsprechenden Salze der festen Base zeigen.

Analyse für $C_{18}H_{21}N$

Mol.-Gew. = 251,3.

0,1625 g. Substanz lieferten:

0,5122 g. CO_2 und 0,1252 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 85,9	85,9
% H = 8,4	8,6

Pikrat.

Das pikrinsaure Salz schied sich nach einiger Zeit aus der ätherischen Lösung der Base, die mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt worden war, in säuligen Krystallen ab, die drusenförmig aneinander lagerten. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert zeigten sie einen konstanten Schmelzpunkt von 175—76°.

Stickstoffbestimmung: $C_{18}H_{21}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Mol.-Gew. = 480,4.

0,1584 g. Substanz gaben: 16,6 ccm. N bei 20° und 759,2 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 11,7	11,9

Golddoppelsalz.

$C_{18}H_{21}N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. = 591,3.

Dasselbe fällt durch Goldchlorid aus der salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, die unter Zersetzung bei 199° schmelzen; bei 180° tritt eine dunkle Färbung ein.

Analyse: Goldbestimmung.

0,1372 g. Substanz enthielten:
0,0453 g. Au

Berechnet:	Gefunden:
% Au = 33,3	33,0

Platindoppelsalz

$$(C_{18}H_{21}N)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$$

Mol.-Gew. = 948,1.

Platinchlorid gibt mit der salzsauren Lösung der Base eine krystallinische Verbindung. Durch Umkrystallisieren erhält man schöne, rotgelbe Krystalle, die bei 190° schmelzen, sich aber schon bei 180° dunkler färben. Gleich dem Platinsalz der stereoisomeren Base enthält es zwei Moleküle Krystallwasser.

Analyse: Pt-Bestimmung.

0,2129 g. Substanz gaben nach dem Glühen
0,0438 g. Pt.

Berechnet nach obiger Formel:	Gefunden:
% Pt = 20,5	Pt = 20,5

Das bromwasserstoffsaure Salz

scheidet sich beim Schütteln der ätherischen Lösung der Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in weissen Flocken aus, die wegen ihrer grossen Löslichkeit aus wenig Wasser umkrystallisiert wurden. Derbe, weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 267° liegt.

Das jodwasserstoffsaure Salz

liess sich wegen seiner Unbeständigkeit und der grossen Löslichkeit in Wasser nur schwer darstellen. Es wurde in körnigen Krystallaggregaten von gelblicher Farbe erhalten, die sich bei 185° dunkel zu färben beginnen und zwischen 200—205° schmelzen.

Das schwefelsaure Salz

konnte nur als dickflüssiges, schmieriges Öl erhalten werden, aus dem sich Krystalle nicht gewinnen liessen.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte der beiden stereoisomeren α-Phenyl-α'-p-Tolylpiperidine und deren Salze zur besseren Übersicht zusammengestellt:

	Base	Salze.						
		Pikrinsäure	Au	Pt	HCl	HBr	HJ	H_2SO_4
α-Phenyl-α-p-Tolyl-piperidin	41,5°	183 - 84	212	209	283—284	270	250	248—249
Iso-α-Phenyl-α'-p-Tolyl-piperidin	flüssig	175—76	199	190	222—223	267	(200—205)	flüssig

Zur Beweisführung für die Identität der α- und α'-Stellung war es nunmehr notwendig, ein Pyridinderivat darzustellen, welches sich von dem erhaltenen α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin nur dadurch unterscheidet, dass die beiden Substituenten mit einander vertauscht sind. Um diesen Zweck zu erreichen, musste zunächst der Versuch gemacht werden, einen Zimmtaldehyd darzustellen, welcher die CH_3-Gruppe im Kern in Para-Stellung substituiert enthält. Den p-Methyl-Zimmtaldehyd beabsichtigte ich, mit Acetaldehyd zu ε-Keto-α-p-Tolyl-ε-Phenyl-α,γ-Pentadiën zu kondensieren und aus dem Oxim des Kondensationsproduktes nach der Scholtz'schen Methode das α-p-Tolyl-α'-Phenylpyridin zu gewinnen.

Darstellung des p-Methyl-Zimmtaldehydes.

Die Darstellung desselben erfolgte mit einigen Abänderungen nach derselben Methode, nach welcher Peine[1]) den Zimmtaldehyd und v. Miller und Kinkelin[2]) den α-Methylzimmtaldehyd dargestellt haben. Als Ausgangsmaterial dienten p-Tolylaldehyd und Acetaldehyd, die sich bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge kondensieren:

$$CH_3 - C_6H_4 - CHO + CH_3 - CHO = H_2O$$
$$+ CH_3 - C_6H_4 - CH = CH - CHO$$

20 g. p-Tolylaldehyd wurden in 160 g. Alkohol gelöst, die Lösung mit 800 g. Wasser verdünnt und mit 20 g. Acetaldehyd und 14 g. zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Das Ganze liess ich sechs bis sieben Tage unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen. Die Reaktion beginnt nach einiger Zeit und ist daran erkenntlich, dass sich die Mischung gelb färbt. Ausserdem setzt sich ein Öl am Boden ab, das zunächst noch zum grössten Teil aus unverändertem p-Tolylaldehyd besteht; es ist daher häufiges Durchschütteln erforderlich. Nach Beendigung der Reaktion wird das Gemisch mit Essigsäure angesäuert, um das Absitzen des Öles zu erleichtern, die Lösung mit Kochsalz gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherrückstände wurden mit dem Öle vereinigt und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde die Destillation im luftverdünnten Raume fortgesetzt. Der bei 28 mm Druck unterhalb 125° übergehende Teil bestand zum grössten Teil aus unverändertem p-Tolylaldehyd [dessen Siedepunkt bei diesem Druck, wie eine Destillation von reinem Aldehyd ergab, zwischen 100 und 110° liegt]. Der zwischen 148—168° übergehende Anteil zeigte einen angenehmen, an Zimmtaldehyd erinnernden Geruch und

[1]) Ber. 17, 2117 [1884].
[2]) Ber. 19, 526 [1886].

erstarrte zum grössten Teil nach mehreren Stunden in einem geschlossenen Gefäss. Bei wiederholter Destillation ging unter 25 mm. Druck zwischen 154 – 59° ein hellgelbes Öl über, welches in der gekühlten Vorlage sofort erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung einer Kältemischung erhält man den p-Methylzimmtaldehyd in gelben, glänzenden Blättchen, die bei 41,5° schmelzen. Derselbe ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

Analyse für $C_{10}H_{10}O$

Mol.-Gew. = 146,1

0,2033 g. Substanz ergaben:
0,6086 g. CO_2 und 0,124 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 82,1	81,6
% H = 6,8	6,8

Der p-Methylzimmtaldehyd besitzt einen sehr angenehmen, intensiven Geruch, der an den des Zimmtaldehyds erinnert. Er ist wenig beständig und verändert sich an der Luft schon nach kurzer Zeit. Die beste Ausbeute (25 – 30% der Theorie) erhielt ich, als ich das Ausgangsmaterial in der oben angegebenen Zusammensetzung sieben Tage lang der Zimmertemperatur und darauf 24 Stunden einer Temperatur von 25 30° aussetzte. Mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, gibt er ein weisskörniges, in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Oxim, das Phenylhydrazon und das Semicarbazon des p-Methylzimmtaldehydes dargestellt.

p-Methylzimmtaldoxim.

Zur Darstellung des Oxims wurde der Aldehyd in Alkohol gelöst und mit den berechneten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und krystallisiertem Natriumcarbonat, in konzentrierten wässrigen Lösungen versetzt.

Nach kurzer Zeit scheiden sich silberglänzende Blättchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 135—36° zeigen. Die Bildung des Oxims erfolgt nach folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + NH_2OH$$
$$= H_2O + CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH = NOH$$

Analyse für: $C_{10}H_{11}NO$

Mol.-Gew. = 161,1.

0,1263 g. Substanz ergaben:
0,3460 g. CO_2 und 0,0815 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 74,5	74,7
% H = 6,9	7,1

Das Phenylhydrazon des p-Methylzimmtaldehyds.

Fügt man zur alkoholischen Lösung des p-Methylzimmtaldehydes die molekulare Menge Phenylhydrazin hinzu, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei. Das entstandene Phenylhydrazon wurde aus Alkohol umkrystallisiert und in feinen, gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt 145° beträgt.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + NH_2NHC_6H_5$$
$$= CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH = N - NHC_6H_5 + H_2O$$

Analyse für: $C_{16}H_{16}N_2$

Mol.-Gew. = 236,3.

0,1766 g. Substanz lieferten:
0,5263 g. CO_2 und 0,1124 g. H_3O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 81,3	81,3
% H = 6,8	7,1

Semicarbazon des p-Methylzimmtaldehydes.

Das Semicarbazon erhält man durch Einwirkung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat, in konzentrierten wässrigen Lösungen auf p-Methylzimmtaldehyd in alkoholischer Lösung. Die Lösung wurde einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich eine dichte Masse Krystallflocken ab, die sich durch eine verhältnismässig geringe Löslichkeit in Alkohol auszeichneten. Aus heissem Alkohol erhält man feine, silberweisse Nadeln, die bei 210° schmelzen.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + H_2N \cdot NH - CO - NH_2 = CH_3C_6H_4 - CH = CH - CH = N \cdot NH - CO - NH_2 + H_2O$$

Analyse: Stickstoffbestimmung für $C_{11}H_{13}N_3O$

Mol.-Gew. = 203,2

0,0775 g. Substanz gaben 13,7 ccm. N. bei 14° und 765 mm. Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
$^0/_0$ N = 20,7	20,9

Kondensation von p-Methylzimmtaldehyd mit Acetophenon zu

ε-Keto-α-p-Tolyl-ε-Phenyl-α,γ-Pentadiën.

Dieses Keton [nach der alten Nomenclatur: p-Methylcinnamylidenacetophenon] entsteht aus p-Methylzimmtaldehyd und Acetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Zur Darstellung wurden 12 gr. p-Methylzimmtaldehyd und 10 g. Acetphenon in 80 g. Alkohol gelöst und mit 5 g. zehnprozentiger Natronlauge versetzt; hierbei färbte sich die Mischung dunkelrot. Nach kurzer Zeit bildeten sich kleine, sternförmige Krystalle, die bald die ganze Lösung erfüllten.

Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man das Kondensationsprodukt in gelben, bei 100° schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute betrug ungefähr 80% der theoretischen Menge. Die Kondensation erfolgt unter Wasserabspaltung nach der Gleichung:

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + CH_3 - CO - C_6H_5$$

$$= \overset{1}{CH_3} \cdot C_6H_4 - \overset{4}{CH} = CH \quad CH = CH - CO - C_6H_5 + H_2$$

Analyse für $C_{18}H_{16}O$

Mol.-Gew. = 248,1.

0,1642 g. Substanz gaben:
0,5244 g. CO_2 und 0,0967 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 87,0	87,1
% H = 6,5	6,5

Oxim des ε-Keto-α-p-Tolyl-ε-Phenyl-α,γ-Pentadiëns.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{OH \cdot N}{\|}}{C} \quad C_6H_5$$

Zur Überführung in's Oxim wurde das erhaltene Keton in Alkohol gelöst und mit berechneten Mengen alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung und konzentrierter, wässriger Natriumcarbonatlösung versetzt. Gleichzeitig wurde die Mischung auf 60—70° erwärmt und etwa zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten schieden sich lange, weisse Nadeln ab, die mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 128—29°.

Analyse für $C_{18}H_{17}NO$

Mol.-Gew. = 263,2.

0,1707 g. Substanz gaben:
0,5144 g. CO_2 und 0,1033 g. H_2O

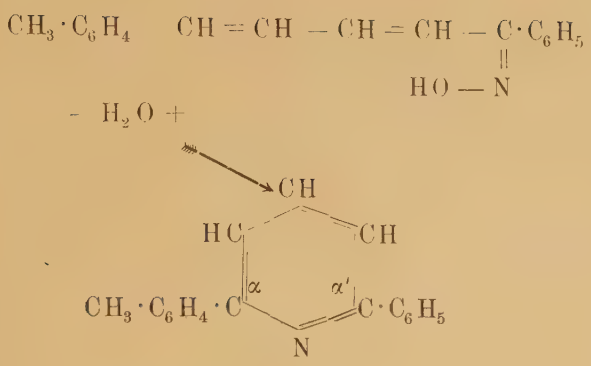
Berechnet:	Gefunden:
% C = 82,0	82,2
% H = 6,5	6,7

Der grössere Teil des Oxims setzte sich beim Hinzufügen von Wasser in Tropfen am Boden ab, die nach Entfernung der darüber befindlichen Flüssigkeit in einigen Stunden erstarrten. Die verschiedensten Versuche, die erstarrte Masse zur Krystallbildung zu veranlassen, misslangen. Dieselbe wurde daher ohne weitere Reinigung zusammen mit dem krystallisiert erhaltenen Oxim zur Darstellung des α-p-Tolyl-α'-Phenyl-pyridins verwendet.

Darstellung des α-p-Tolyl-α'-Phenylpyridins.

$C_7H_7 \cdot C_5H_3N \cdot C_6H_5$

Dieses Pyridinderivat wurde auf demselben Wege, wie er oben für das α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin beschrieben wurde, durch trockene Destillation aus dem Verbrennungsrohr gewonnen. Die Destillationsprodukte wurden in Salzsäure aufgefangen und mehrfach mit Salzsäure ausgekocht. Aus der salzsauren Lösung wurde die Base nach Anwendung der üblichen Reinigungsmethode (Durchschütteln mit Äther und Kochen mit Tierkohle) durch Kali abgeschieden. Aus Alkohol liess sie sich in weissen, silberglänzenden Blättchen erhalten, die bei 89° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Äther, in Alkohol in der Wärme. Die Ausbeute an reiner Base betrug etwa 25% der theorethischen Menge. Sie entsteht nach der Gleichung:



Analyse für $C_{18}H_{15}N$

Mol.-Gew. = 245,2.

I. 0,1500 g. Substanz gaben 0,4850 g. CO_2 und 0,0812 g. H_2O

II. 0,2624 g. Substanz lieferten: 13,6 ccm. N bei 15,3° und 751 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 88,1	88,2
% H = 6,1	6,0
% N = 5,7	5,9

Wie die Analyse zeigt, besitzt die Base dieselbe Zusammensetzung wie das α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin. Ferner stimmen die Schmelzpunkte, das Aussehen und die Löslichkeitsverhältnisse der beiden auf verschiedenen Wegen gewonnen Verbindungen überein. Auch trat beim Vermischen der beiden Basen keine Änderung des Schmelzpunktes ein. Dasselbe war auch der Fall bei allen von mir untersuchten Salzen.

Das Pikrat.

$C_{18}H_{15}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Mol.-Gew. = 474,3.

Dasselbe erhält man aus der ätherischen Lösung der Base, die mit ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt wurde.

Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, gelben Nadeln, die bei 163° schmelzen.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,2239 g. Substanz gaben: 23,2 ccm. N bei 16,5° und 744,6 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 11,8	11,8

Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{15}N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$

Mol.-Gew. = 935,9.

Platinchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base einen rötlichgelben Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol erhält man schöne Krystalle von derselben Farbe, deren Schmelzpunkt 184° ist.

Analyse: Pt-Bestimmung.

0,2332 g. Substanz enthielten:
0,0485 g. Pt

Berechnet:	Gefunden:
% Pt = 20,8	20,8

Golddoppelsalz.

$C_{18}H_{15}N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. = 585,2.

Aus der salzsauren Lösung der Base erhält man durch Goldchlorid einen gelben Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisiert, goldgelbe Nadeln lieferte. Schmelzpunkt 183°.

Analyse: Au-Bestimmung.

0,1983 g. Substanz enthielten:
0,0665 g. Au

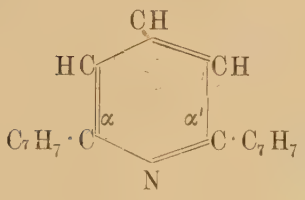
Berechet:	Gefunden:
% Au = 33,7	33,5

Aus den angeführten Tatsachen muss der Schluss gezogen werden, dass das α-Phenyl-α'-p-Tolylpyridin mit dem α-p-Tolyl-α'-Phenylpyridin identisch ist. Hiermit ist auch der experimentelle Beweis für die Identität der α- und α'-Stellung des Pyridins erbracht.

Der nach der oben angeführten Methode dargestellte p-Methylzimmtaldehyd wurde zu einer weiteren Kondensation mit Methyl-p-tolylketon benutzt, um das Oxim des hierbei entstehenden ε - Keto -α ,ε - Ditolyl - α,γ - Pentadiëns in αα'-Ditolylpyridin überzuführen.

$$C_7H_7 \cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{HO \cdot N}{\|}}{C} \cdot C_7H_7$$

$$= H_2O +$$



Darstellung des ε-Keto-α,ε-Di-p-tolyl-α,γ-Pentadiëns.

Die Entstehung dieses Ketons [nach der alten Nomenklatur: p-Methylcinnamyliden-methyl-p-tolylketon] erfolgt unter denselben Bedingungen, wie sie oben für die homologen Verbindungen angegeben wurden.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 - CH = CH\,CHO + CH_3 - CO - C_6H_4 \cdot CH_3$$

$$= H_2O + \overset{1}{C}H_3 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{4}{C}H = CH - CH = CH - \overset{4}{C}O \cdot C_6H_4 \cdot \overset{1}{C}H_3$$

4

10 g. p-Methylzimmtaldehyd wurden mit 10 g. Methyl-p-tolylketon in 80 g. Alkohol gelöst und mit 4 g. zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich das gebildete Kondensationsprodukt in Krystallen am Boden abgesetzt, die von der Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Man erhält feine, gelbe Nadeln, die bei 123—24° schmelzen. Die Ausbeute betrug etwa 75% der Theorie.

Analyse für $C_{19}H_{18}O$

Mol.-Gew. = 262,2.

0,1684 g. Substanz ergaben:
0,5368 g. CO_2 und 0,1100 g. HO_2

Berechnet:	Gefunden:
% C = 86,9	86,9
% H = 6,9	7,2

Oxim des ε-Keto-α,ε-Di-p-tolyl-α,γ-Pentadiëns.

$$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH - CH = CH - \underset{\underset{HO \cdot N}{\|}}{C} \cdot C_6H_4CH_3$$

Die Oximbildung erfolgt durch Einwirkung von konzentrierten, wässrigen Lösungen von Hydroxylaminchlorhydrat und Kali auf die alkoholische Lösung des Ketons. Die Mischung wurde etwa 4 Stunden lang bei ca. 70° gehalten. Beim Erkalten scheiden sich neben krystallisiertem Chlorkalium silberglänzende Schuppen ab, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 178°.

Analyse für $C_{19}H_{19}NO$

Mol.-Gew. = 277,2.

0,1125 g. Substanz gaben:
0,3378 g. CO_2 und 0,0721 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 82,2	81,9
% H = 6,9	7,1

Der übrige Teil des Oxims wurde durch Wasser gefällt und teilweise als feste, zum Teil auch als schmierige Masse erhalten, die ohne weitere Reinigung zur Darstellung des $\alpha\alpha'$-Ditolylpyridins verwendet wurde.

α,α'-Di-p-Tolyl-Pyridin.

$$C_7H_7 \cdot C_5H_3N \cdot C_7H_7$$

Die bei der trocknen Destillation aus dem Verbrennungsrohr erfolgende Wasserabspaltung aus dem Oxim unter Bildung der Pyridinbase tritt mit grösserer Heftigkeit auf als ich das bei den andern Oximen beobachten konnte. Die Ausbeute war infolgedessen schlechter als bei den früheren Destillationen, sie erreichte kaum 20 Prozent der Theorie. Aus dem Destillat wurde das entstandene Pyridinderivat durch erwärmte, konzentrierte Salzsäure entzogen. In verdünnter Salzsäure löste sich die Base nur beim Erhitzen, fiel in der Kälte wieder aus. Die bei der Destillation entstandenen Schmieren liessen sich nach dem Erkalten der konz. salzsauren Lösung zum Teil durch Filtrieren entfernen. Zur weitereren Reinigung wurde letztere mit Tierkohle gekocht und hieraus die Base mit Kali abgeschieden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das $\alpha\alpha'$-Di-p-Tolylpyridin in silberglänzenden Blättchen, die bei 162° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich im Äther, in Alkohol beim Erwärmen und schwer löslich in Wasser.

Analyse: Stickstoffbestimmung für $C_{19}H_{17}N$

Mol.-Gew. = 259,2.

0.1719 g. Substanz ergaben: 8,4 ccm. N bei 16° und 758,4 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 5,4	5,6

Das Pikrat.

$C_{19}H_{17}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Mol.-Gew. = 488,3.

Das pikrinsaure Salz wurde aus der ätherischen Lösung der Base gewonnen, die mit der gleichen Lösung von Pikrinsäure versetzt wurde. Es entstehen nach einiger Zeit Krystalle, die bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen, gelben Nadeln erhalten werden konnten. Schmelzpunkt 174°.

Analyse: Stickstoffbestimmung.

0,1526 g. Substanz lieferten:
15,6 ccm. N bei 16° und 748,9 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 11,5	11,7

Das pikrinsaure Salz zersetzt sich beim Kochen der alkoholischen Lösung desselben.

Golddoppelsalz.

$C_{19}H_{17}N \cdot HAuCl_4$

Mol.-Gew. = 599,2.

Das Golddoppelsalz fällt aus der stark salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid aus und läst sich aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisieren. Es bildet gelbe Krystalle, die bei 211—212° schmelzen.

Analyse: Au-Bestimmung.

0,1684 g. Substanz enthielten 0.0554 g. Au.

Berechnet nach obiger Formel:	Gefunden:
% Au = 32,9	32,9

Zum Schluss sei noch ein Versuch angeführt, der zur Darstellung des noch nicht bekannten p-Methoxyzimmtaldehydes führte. Derselbe sollte mit Acetophenon kondensiert werden zu ε-Keto-α-Methoxyphenyl-ε-Phenyl-

α,γ-Pentadiën, dessen Oxim durch Wasserabspaltung ein α-Methoxyphenyl-α'-Phenylpyridin zu liefern versprach. Die Untersuchungen wurden jedoch wegen der mangelhaften Ausbeute, welche die Darstellung des p-Methoxyzimmtaldehydes lieferte, nur bis zu dem genannten Keton durchgeführt.

Darstellung des p-Methoxyzimmtaldehydes.

Den p-Methoxyzimmtaldehyd gewann ich auf dieselbe Weise wie den oben beschriebenen p-Methylzimmtaldehyd. Das Ausgangsmaterial bildeten Anisaldehyd und Acetaldehyd, die sich bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge kondensieren.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO = H_2O$$
$$+ CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO$$

20 g. Anisaldehyd wurden mit 20 g. Acetaldehyd in 160 g. Alkohol gelöst und mit 800 g. Wasser und 15 g. zehnprozentiger Natronlauge versetzt. Die Mischung, welche öfters durchgeschüttelt werden musste, färbte sich nach einiger Zeit gelb, ein Zeichen, dass eine Reaktion begonnen hatte. Nach sechs- bis siebentägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Essigsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und das am Boden abgeschiedene Öl durch entwässertes Natriumsulfat getrocknet. — Chlorcalcium liess sich zum Trocknen nicht verwenden, wie ein Versuch zeigte, bei welchem die Ausbeute an p-Methoxyzimmtaldehyd resultatlos verlief. — Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde das erhaltene, dunkelgefärbte Öl der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

Bis 150° ging unter 25 mm. Druck zum grössten Teil unveränderter Anisaldehyd über, erkenntlich an dessen charakteristischem Geruch. [Anisaldehyd siedet unter diesem Druck, wie ein Versuch zeigte, zwischen 132—36°]. Aus dem höher siedenden Destillat wurde durch mehr-

fache Rektifikation eine unter 14 mm. Druck bei 173 bis 176° übergehende, gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen sofort erstarrte. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Alkohol bei gelindem Erwärmen und wird durch vorsichtigen Wasserzusatz in der Kälte in schönen, gelben Krystallen erhalten, die bei 58° schmelzen. Der p-Methoxyzimmtaldehyd besitzt einen schwachen an Zimmtaldehyd erinnernden Geruch und ist ziemlich unbeständig an der Luft. In den üblichen, organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

Analyse für $C_{10}H_{10}O_2$

Mol.-Gew. = 162,1.

0,1844 g. Substanz ergaben:
0,4976 g. CO_2 und 0,1050 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 74,0	73,7
% H = 6,2	6,3

Beim Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung gibt der p-Methoxyzimmtaldehyd ein in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt.

Er wurde ausserdem charakterisiert durch die Darstellung seines Phenylhydrazons und des Semicarbazons.

Phenylhydrazon des p-Metoxyzimmtaldehyd.

Dasselbe wurde aus der alkoholischen Lösung des p-Methoxyzimmtaldehydes gewonnen, zu welcher die berechnete Menge Phenylhydrazin zugegeben wurde. Nach kurzer Zeit ist die Lösung mit einer grossen Menge gelber Flocken erfüllt, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 136—137°.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + H_2N \cdot NHC_6H_5$$
$$= CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH - N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Analyse für $C_{16}H_{16}N_2O$

Mol.-Gew. = 252,2.

0,1731 g. Substanz lieferten: 17 ccm. N bei 13° und 745 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 11,1	11,3

Semicarbazon des p-Methoxyzimmtaldehydes.

Zur Darstellung des Semicarbazons wurden molekulare Mengen p-Methoxyzimmtaldehhd in alkoholischer Lösung und Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat in konzentrierten, wässrigen Lösungen unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit einander vereinigt. Beim Erkalten scheiden sich nach und nach eine grosse Menge Blättchen ab, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln lieferten vom Schmelzpunkt 199°.

$$CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH = N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$$

Analyse: Stickstoffbestimmung für $C_{11}H_{13}N_3O_2$

Mol.-Gew. = 219,2

0,0970 g. Substanz lieferten: 16,1 ccm. N bei 17,3° und 769 mm. Barometerstand.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 19,2	19,4

Kondensation von p-Methoxyzimmtaldehyd mit Acetophenon zu

ε-Keto-α-p-Methoxyphenyl-ε-Phenyl α,γ-Petadiën.

Dieses Keton [nach der alten Nomenklatur: p-Methoxycinnamylidenacetophenon] erhält man aus der alkoholischen

Lösung von p-Methoxyzimmtaldehyd und Acetphenon, wenn man sie mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt. Im Verlaufe einiger Stunden setzt sich das Kondensationsprodukt in dunkelgelben Krystallen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 118° schmelzen.

Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CHO + CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$= CH_3O \cdot C_6H_4 - CH = CH - CH = CH - CO \cdot C_6H_5 + H_2O$$

Analyse für: $C_{18}H_{16}O_2$

Mol.-Gew. = 264,1.

0,1782 g. Substanz gaben;
0,5315 g. CO_2 und 0,0980 g. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
% C = 81,76	81,3
% H = 6,1	6,1.

Lebenslauf.

Ich, Alfred Wiedemann, kathol. Konfession, Sohn des verstorbenen Gasthofbesitzers August Wiedemann, wurde am 14. November 1875 zu Gross-Nossen Kr. Münsterberg geboren. Meinen ersten Unterricht empfing ich auf der Elementarschule meines Heimatsortes, darauf besuchte ich die Präfektenschule in Münsterberg und von Ostern 1889 ab das Kgl. St. Matthias-Gymnasium zu Breslau, welches ich Ostern 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Auf der Breslauer Universität widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, von meinem zweiten Semester ab speciell dem der Chemie. Im Sommer-Semester 1900 studierte ich auf der Grossherzoglich-Badischen Technischen Hochschule zu Karlsruhe und kehrte im Winter-Semester 1900/01 nach Breslau zurück, um meine Universitätsstudien fortzusetzen. Hier bestand ich am 23. Juli 1901 das Verbandsexamen und am 1. Juli 1903 das Examen rigorosum. Seit dem 1. Juli bin ich als Assistent am Institut für Landwirtschaftliche Tierproduktionslehre der hiesigen Kgl. Universität angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Karlsruhe: Arnold, Bunte, Dieckhoff, Eitner, Engler, Futterer, Haber, Lindner, Troeltsch.

In Breslau: Abegg, Ahrens, Baumgartner, Cohn†, Ebbinghaus, Freudenthal, Herz, Heydweiller, Hintze, Küster, Ladenburg, London, O.E. Meyer, Milch, Neisser, Neumann, Rosen, Scholtz, Sombart.

Allen meinen Lehrern spreche ich meinen herzlichen Dank aus.

Thesen.

I. Die bisher aufgestellten Pyridinformeln genügen nicht vollkommen den Ansprüchen, die man an eine Strukturformel stellen muss.

II. Die J. Thiele'sche Theorie von den Partialvalenzen bietet zwar eine genügende Erklärung für die Eigenschaften der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, speziell des Benzols und des Pyridins, sie hat jedoch für unsere strukturchemischen Anschauungen nur einen beschränkten Wert.

III. Die Alkaloïde lassen sich in keine der bisher aufgestellten chemischen Körperklassen einreihen.